

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-088034

(43)Date of publication of application : 29.03.1994

(51)Int.Cl.

C09B 31/047

C09B 31/057

C09D 11/00

C09D 11/16

(21)Application number : 04-240394 (71)Applicant : ORIENT CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.09.1992 (72)Inventor : SARUWATARI SACHIHIRO
ONO TAKASHI
YAGYU TATSUYA

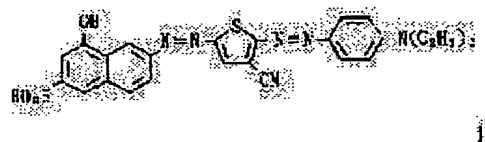
(54) WATER-SOLUBLE THIOPHENEDISAZO DYE AND WATER-BASE INK COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a dye useful for obtaining a water-base ink composition which is excellent in color density and long-term stability and can give a deep-colored recorded image excellent in light fastness and dye fixing by selecting a specified watersoluble thiophenedisazo dye.

CONSTITUTION: A water-soluble

thiophenedisazo dye of a structure represented by formula I [wherein A is phenyl or naphthyl which may contain at least one substituent selected from among OH, 1-4C alkyl, 1-4C alkoxyl, NO₂ and halogen; B is phenyl or naphthyl which may contain at least one substituent selected from among (substituted) amino groups; X is CN or lower alkoxy carbonyl; Y is H, phenyl or methyl; n is 1 or 2; and M is H, an alkali metal, ammonium, aliphatic (alkyl)ammonium or alkanolammonium] (e.g. a compound of formula II).



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-88034

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 31/047		7306-4H		
	31/057	7306-4H		
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
	11/16	P T Z 7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全12頁)

(21)出願番号 特願平4-240394

(22)出願日 平成4年(1992)9月9日

(71)出願人 000103895

オリエント化学工業株式会社

大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

(72)発明者 猿渡 祥博

大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエ
ント化学工業株式会社研究所内

(72)発明者 小野 嵩

大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエ
ント化学工業株式会社研究所内

(72)発明者 柳生 龍哉

大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエ
ント化学工業株式会社研究所内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

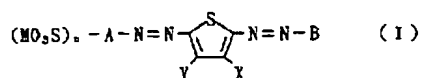
(54)【発明の名称】 水溶性チオフェンジスアゾ染料およびこれらを含む水性インク組成物

(57)【要約】

像を提供可能な水溶性アゾ染料が提供された。

【構成】 式

【化1】



[式中、Aは、水酸基、C₁~C₄のアルキル基、C₁~C₄のアルコキシ基、ニトロ基およびハロゲンからなる群から選択される少なくとも1個の置換基を有し得るフェニルもしくはナフチル基であり、Bは、アミノ基および置換アミノ基からなる群から選択される少なくとも1個の置換基を有するフェニルもしくはナフチル基であり、Xはシアノ基または低級アルコキシカルボニル基であり、Yは水素原子、フェニル基またはメチル基であり、nは1または2であり、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、脂肪族(アルキル)アンモニウムまたはアルカノールアンモニウムである。]で示す構造の水溶性ジスアゾ染料。

【効果】 色濃度及び経時安定性に優れる水性インク組成物、および耐光性および耐水性に優れる深色の記録画

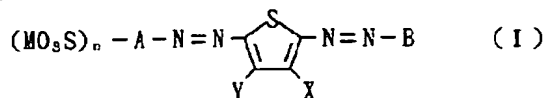
(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式

【化1】



[式中、Aは、水酸基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、ニトロ基およびハロゲンからなる群から選択される少なくとも1個の置換基を有し得るフェニルもしくはナフチル基であり、Bは、アミノ基および置換アミノ基からなる群から選択される少なくとも1個の置換基を有するフェニルもしくはナフチル基であり、Xはシアノ基または低級アルコキシカルボニル基であり、Yは水素原子、フェニル基またはメチル基であり、nは1または2であり、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、脂肪族(アルキル)アンモニウムまたはアルカノールアンモニウムである。]で示す構造の水溶性チオフェンジスアゾ染料。

【請求項2】 請求項1記載の水溶性チオフェンジスアゾ染料を含有する水性インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な水溶性ジスアゾ染料、特に、染料分子構造中にチオフェンジスアゾ基及びスルホン酸基を有する耐光性に優れるジスアゾ染料に関し、これらを含有する水性インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】水性筆記具用またはインクジェット記録用水性インク組成物等に用いる染料には、良好な水溶性並びに色濃度及びインク組成物の経時安定性を提供する優れた化学的性質が要求され、さらに、記録画像の褪色およびにじみを防止するために十分な耐光性および染着性もしくは耐水性等が要求される。

【0003】従来から、紙のような被記録材に記録を行うための筆記具用およびインクジェット記録用インク組成物、または繊維や皮革のような染色用染料組成物に用いる染料として種々のアゾ染料が提案され使用されてきた。

【0004】例えば、モノアゾ染料としては、ポリアミド繊維や皮革の染色に用いる水溶性チオフェンモノアゾ染料(例えば、特開昭61-221266号公報)などが提案されている。しかしながら、モノアゾ系の染料はポリアゾ系のものに比べ、一般に耐光性や深色性に欠けるものが多いので紙や繊維を深色に染めるには適当でない。

【0005】また、ポリアゾ染料には、合成繊維の染色に用いる例えばチオフェンジスアゾ基を有する水に不溶乃至難溶性の分散染料、およびそれらを用いたポリエステル繊維の染色法が数多く提案されている(例えば、特開昭58-38762号公報、特開昭59-145253号公報、特開昭5

2

9-168068号公報および特開昭59-197464号公報)。一方、スルホン酸基のような水溶性基および極性基を有する含金属アゾ錯塩染料、ベンジジンまたはベンジジン誘導体をベースとする直接染料およびベンゼン環やナフタリン環をアゾ基で多数連結したテトラキスアゾ、ヘキサキスアゾ等のポリアゾ染料などがこのような用途に使用されている。しかしながら、この種ポリアゾ水溶性染料を記録剤とするインクは、pHにより染料が会合し易く、また分子量も比較的大きいものが多いのでインクの経時安定性及び色濃度(染着力)に問題がある。

【0006】

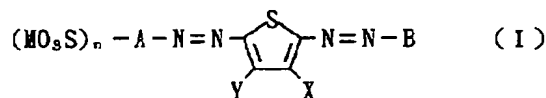
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、色濃度及び経時安定性に優れる水性インク組成物を得ること、および耐光性および染着性に優れる深色の記録画像を得ることを可能とする水溶性アゾ染料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、式

【0008】

【化2】



【0009】[式中、Aは、水酸基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、ニトロ基およびハロゲンからなる群から選択される少なくとも1個の置換基を有し得るフェニルもしくはナフチル基であり、Bは、アミノ基および置換アミノ基からなる群から選択される少なくとも1個の置換基を有するフェニルもしくはナフチル基であり、Xはシアノ基または低級アルコキシカルボニル基であり、Yは水素原子、フェニル基またはメチル基であり、nは1または2であり、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、脂肪族(アルキル)アンモニウムまたはアルカノールアンモニウムである。]で示す構造の水溶性チオフェンジスアゾ染料を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0010】本発明のチオフェンジスアゾ染料は、例えば、以下に示す方法により調製することができる。

【0011】まず、スルホン酸基を1~2個有する、式 $(MO_3S)_n - A - NH_2$ (II)

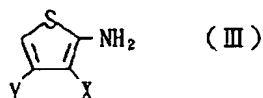
[式中、A、Mおよびnは上記と同意義である。]で示すアミノ化合物をジアゾ化する。このジアゾ化の方法は特に限定されない。例えば、酸性の水に難溶なアミノスルホン酸、アミノカルボン酸または塩基性の弱いアミンに応用される逆法(Reversed method)のような当業者に周知の方法により行い得る。ジアゾ成分をよく微粒子にすれば直接法も応用できる。次いで、得られるジアゾニウム塩を、式

(3)

3

【0012】

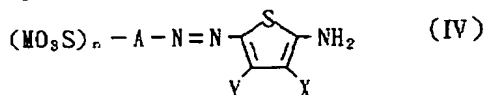
【化3】



【0013】【式中、XおよびYは上記と同意義である。】
 で示すアミノチオフエンとカップリングさせる。このカ
 ップリングの方法も特に限定されない。例えば、カップ
 ラーに芳香族アミンを用いる酸性カップルのような当業
 者に周知の方法を適用できる。ついで、得られる式

【0014】

【化4】



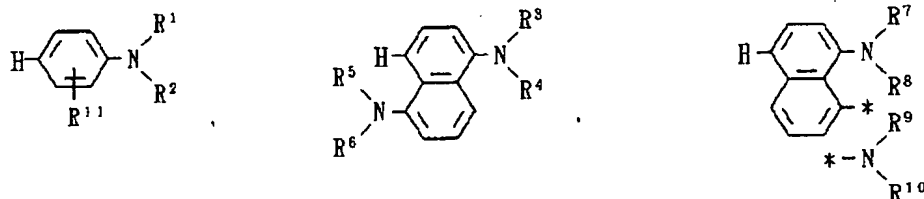
【0015】【式中、A、M、X、Yおよびnは上記と同意義
 である。】で示すモノアゾ化合物を、好ましくはニトロ
 シル硫酸法を用いてジアゾ化し、そして、得られるジア
 ゾニウム塩を、式

B-H

(V)

【式中、Bは上記と同意義である。】で示すカップラーと
 カップリングさせる。

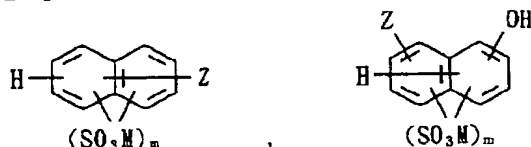
【0016】本発明で好適に用いる式(II)で示すアミ
 ノ化合物には、例えば、p-アミノベンゼンスルホン酸
 (スルファニル酸)、o-アミノベンゼンスルホン酸(オル *



【0020】【式中、R¹~R¹⁰は、それぞれ独立して、水
 素原子、低級アルキル基、ヒドロキシアルキル基、β-
 クロロエチル基、β-シアノエチル基または低級アルコ
 キシカルボニルアルキル基であり、R¹¹は、水素原子、
 メチル基またはアセチルアミノ基である。】で示す構造
 の化合物、および、式

【0021】

【化6】



【0022】【式中、Zはアミノ基または置換アミノ基で
 あり、mは0、1または2であり、Mは前記と同意義であ
 る。】で示す構造の化合物からなる群から選択されるフ
 ェニルもしくはナフチル基が挙げられる。

4

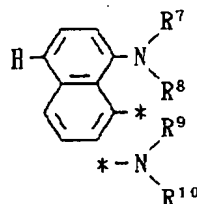
*タニル酸)、m-アミノベンゼンスルホン酸(メタニル
 酸)、クロラミン酸、ニトラミン酸、6-メトキシ-メタニ
 ル酸、2-アミノ-5-ナフトール-7-スルホン酸(以下、J酸
 と称する。)、2-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸(以
 下、γ酸と称する。)、1-アミノ-8-ナフトール-4-スルホ
 ン酸(以下、S酸と称する。)、4-アミノ-8-ナフトール-6
 -スルホン酸(以下、M酸と称する。)、8-アミノ-1-ナフ
 トール-3,5-ジスルホン酸(以下、K酸と称する。)、1-ナ
 フチルアミン-4-スルホン酸、1-ナフチルアミン-5-スル
 ホン酸、1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、1-ナフチル
 アミン-7-スルホン酸、1-ナフチルアミン-8-スルホン
 酸、2-ナフチルアミン-1-スルホン酸、2-ナフチルアミ
 ン-6-スルホン酸、2-ナフチルアミン-7-スルホン酸、2-
 ナフチルアミン-5-スルホン酸および2-ナフチルアミン-
 6,8-ジスルホン酸等が挙げられる。

【0017】本発明で好適に用いる式(III)で示すア
 ミノチオフエンには、例えば、2-アミノ-3-シアノチオ
 フェン、2-アミノ-3-シアノ-4-メチルチオフエンおよび
 2-アミノ-3-エトキシカルボニル-4-フェニルチオフエン
 等が挙げられる。このようなアミノチオフエンを用いる
 ことにより本発明のチオフエンジスアゾ染料の構造に3-
 シアノチオフエンジスアゾ基が導入され、その結果、特
 に優れた耐光性および深色が得られるからである。

【0018】本発明で好適に用いる式(V)で示すカッ
 プラーには、式

【0019】

【化5】



【0023】このようなカップラーの具体例には、N,N-
 ジエチルアニリン、N-(β-ヒドロキシエチル)アニリ
 ン、N,N-ジ(β-ヒドロキシエチル)アニリン、N-エチル-
 N-(β-クロロエチル)アニリン、N-エチル-N-(β-シアノ
 エチル)アニリン、N¹,N⁵-ジ(β-ヒドロキシエチル)-1,5
 -ジアミノナフトレン、N¹,N⁸-ジ(β-シアノエチル)-1,8
 -ジアミノナフトレンおよびN³,N³-ジエチル-3-アミノア
 セトアニリドのようなN置換アニリンまたはN置換アミノ
 ナフトレン；8-アミノ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸
 (以下、H酸と称する。)、J酸、γ酸、S酸、M酸および2-
 アミノ-8-ナフトール-3,6-ジスルホン酸のようなアミノ
 ナフトールスルホン酸；2-アミノ-5-ナフトール、2-ア
 ミノ-8-ナフトール、1-アミノ-8-ナフトールおよび4-ア
 ミノ-8-ナフトールのようなアミノナフトール；1-ナフ
 チルアミン-4-スルホン酸、1-ナフチルアミン-5-スルホ
 ン酸、1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、1-ナフチルア
 ミン-7-スルホン酸、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸、

(4)

5

2-ナフチルアミン-1-スルホン酸、2-ナフチルアミン-6-スルホン酸、2-ナフチルアミン-7-スルホン酸、2-ナフチルアミン-5-スルホン酸および2-アミノナフタレン-6, 8-ジスルホン酸のようなナフチルアミンスルホン酸；およびこれらの置換アミノ誘導体が挙げられる。

【0024】一般のスルホン酸基を有する多くのアゾ系染料と同様に、スルホン酸基を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムまたは炭酸ナトリウム等を用いてアルカリ金属塩とするか、または、アンモニア水、水溶性の脂肪族アミンまたはアルカノールアミンを用いてアンモニウム塩とすることにより、本発明のチオフェンジスアゾ染料を水およびアルコールのような水性インク用液媒体に良好に可溶化することができる。

【0025】式(I)に示すように、本発明のジスアゾ染料は、分子骨格にチオフェンジスアゾ基、好ましくは3-シアノチオフェンジスアゾ基を有するので、比較されるベンゼン系のものに比し、深色且つ耐光堅牢性に優れる。また、本発明のチオフェンジスアゾ染料は、従来のチオフェン環を有する水難溶性の分散染料に、スルホン酸基が少なくとも1個導入された構造を有し、中性乃至弱アルカリ性水溶液においても染色可能な直接性を示す。したがって、本発明のチオフェンジスアゾ染料を含む水性インク組成物を用いると耐水性に優れた記録画像を形成することができる。このような記録画像の耐水性を考慮すれば、染料分子中のスルホン酸基の数は、1〜3個程度に限定することが好ましい。そして、本発明のチオフェンジスアゾ染料は、カップリング成分B-Hにアミノ基、N-置換アミノ基または水酸基のような深色団を有するため深色で、溶解性に優れると共に、本発明のチオフェンジスアゾ染料は、ジアゾ化カップリング反応において、ジアゾ化に用いる鉍酸と反応して無機塩(例えば、NaCl、Na₂SO₄)を生成するアルカリ剤を使用しないか、使用したとしても水洗性が良好なため、無機塩を殆ど含まないので、高濃度溶液においても長期間にわたって安定である。

【0026】本発明のチオフェンジスアゾ染料は筆記具用およびインクジェット記録用水性インク組成物として有用である。水溶性染料は、通常、酸析や塩析の手段により水系から分離される。しかしながら、この工程の際に無機塩が混入するので高純度のインク組成物を得難い。無機塩のような不純物を含む染料をインク組成物に用いると種々の不都合が生じる。例えば、筆記具用インクに用いた場合は、ペン先へのインクの補充が常時スムーズに行なわれないなどの不具合が生じ得る。また、インクジェット記録用に用いた場合にも、吐出オリフィスの目詰りなど生じて好ましくない。このような不都合を避けるためには、従来の染料では、染料を精密濾過法や限外濾過法または逆浸透法により精製するという煩雑な工程を必要とする。

【0027】本発明のチオフェンジスアゾ染料は、アル

6

コール水系中酸性カップルして得られ、無機塩等をほとんど含まないので遊離酸の形で得られた染料を、水もしくは水性液媒体に分散して後、アルカリ剤を加え溶解し、PH調整して、直接濃厚液とすることができる。したがって、本発明の染料では、煩雑な精製工程を行わなくても上述の不都合が生じない。染料濃度は所望により10〜20重量%に調整でき、長期間にわたり保存安定である。

【0028】本発明のチオフェンジスアゾ染料を用いて水性インク組成物を調製する場合は、上述の染料濃厚液と水および所望により水溶性有機溶剤とを混合することにより濃度を調節する。染料の含有量は、インクの用途により異なり限定的でない。一般にボールペン用としては、水性インク組成物の全重量に対して5〜30重量%、マーキングペン用としては5〜15重量%、そしてインクジェット記録用としては3〜10重量%である。

【0029】インク組成物の調製に用いる水溶性有機溶剤としては、1価のアルコール(例えば、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノールおよびジアセトンアルコールのような低級アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノエチルエーテルのようなジオールのモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノアセテートおよびプロピレングリコールモノアセテートのようなジオールのモノアセテート、ベンジルアルコールのような水溶性芳香族アルコール、およびシクロヘキサノールのような水溶性脂環式アルコール等)；2価のアルコール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールおよびブタンジオールのようなグリコール)；3価のアルコール(例えば、グリコール、トリメチロールプロパンおよび1,2,6-ヘキサントリオール)；ジオキサン；ピロリドン；乳酸エチル；γ-ブチロラクトン；およびこれらの組み合わせが挙げられる。エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテルおよび乳酸エステル等のような人体に対して低毒性のものが好ましい。

【0030】水性インク組成物に含有される水溶性有機溶剤の量は、一般に、インク組成物の全重量に対して5〜95重量%、好ましくは10〜80重量%、より好ましくは15〜40重量%の範囲である。

【0031】また、水性インク組成物の用途目的により、水溶性樹脂(例えば、ビニルピロリドンの低縮合物、水溶性アルキッド樹脂または水溶性アクリル樹脂)、アルコール可溶性樹脂(例えば、アルコール可溶性

(5)

7

フェノール樹脂、アクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂またはケトン樹脂)、湿潤剤、防腐防黴剤、pH調整剤および界面活性剤のような通常用いられる添加剤を適量加えることができる。

【0032】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに詳細に説明する。尚、実施例に於ける「部」は「重量部」である。

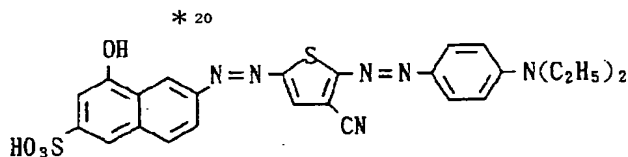
【0033】実施例1～17では本発明のチオフェンジスアゾ染料の調製を説明する。

【0034】

【実施例1】 γ 酸23.9部を炭酸ソーダ水溶液200部中に溶解し、これに35%塩酸40部を加えた。これを3～7℃に冷却し、次いで36%亜硝酸ソーダ23部を徐々に加えた後、1.5時間攪拌してジアゾニウム塩を調製した。一方、2-アミノ-3-シアノチオフェン12.4部をメタノール300部に懸濁させ、0～3℃に冷却した。この溶液に、先に調製したジアゾニウム塩溶液を徐々に加え、一夜攪拌した後析出物を濾取、乾燥し、以下の式に示すモノアゾ化合物を得た。

【0035】

紫味黒

 $\lambda_{\max} = 570\text{nm}$ 

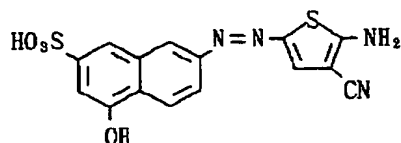
【0038】得られた染料を水に分散して、0.01NのNaOHを用いPH=7～8に調整し溶解後、水を蒸発させることにより、チオフェンジスアゾ染料のNa塩を得、可視～近赤外スペクトルを測定した。結果を図1に示す。

【0039】

【実施例2】J酸23.9部を炭酸ソーダ水溶液200部中に溶解し、これに35%塩酸40部を加えた。これを3～7℃に冷却し、次いで36%亜硝酸ソーダ23部を徐々に加えた後、1.5時間攪拌してジアゾニウム塩を調製した。一方、2-アミノ-3-シアノチオフェン12.4部をメタノール300部に懸濁させ、0～3℃に冷却した。この溶液に、先に調製したジアゾニウム塩溶液を徐々に加え、一夜攪拌した後析出物を濾取、乾燥し、以下の式に示すモノアゾ化合物を得た。

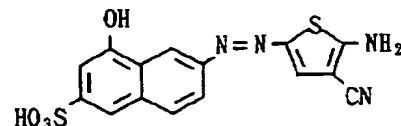
【0040】

【化9】



8

* 【化7】



【0036】酢酸/プロピオン酸(重量比10:3)混合溶液

100部に42%ニトロシル硫酸18.1部を加え、0～3℃に冷却した後、上式のモノアゾ化合物18.1部を温度が3℃を越えないように徐々に加え、同温度で2時間攪拌してモノアゾ化合物のジアゾニウム塩を調製した。一方、N,N-ジエチルアニリン9.1部をメタノール200部に溶解して0～5℃にした。これに先のモノアゾ化合物のジアゾニウム塩溶液を5℃を越えないように徐々に添加し一夜攪拌した。析出物を濾取、水洗、乾燥して以下の式に示すチオフェンジスアゾ染料(染料1)21.3部を得た(収率73%)。

【0037】

【化8】

【0041】酢酸/プロピオン酸(重量比10:3)混合溶液

100部に42%ニトロシル硫酸18.1部を加え、0～3℃に冷却した後、先のモノアゾ化合物18.1部を3℃を越えないように徐々に加え、同温度で3時間攪拌し、モノアゾ化合物のジアゾニウム塩を調製した。一方、N-(β クロロエチル)-N-エチル-m-トルイジン10.9部をメタノール200部に溶解し0～5℃にした。これに先のモノアゾ化合物のジアゾニウム塩溶液を5℃に越えないように徐々に添加し一夜攪拌した。析出物を濾取、水洗、乾燥して以下の式に示すチオフェンジスアゾ染料(染料2)21.3部を得た(収率73%)。

【0042】

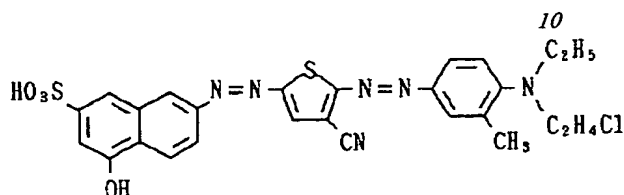
【化10】

40

(6)

9

紫味黒

 $\lambda_{\max} = 556\text{nm}$ 

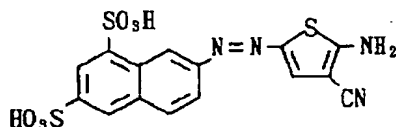
【0043】得られた染料を水に分散して、エタノールアミンを用いPH=8~9に調整し溶解後、水を蒸発させることにより、チオフェンジスアゾ染料のエタノールアミン塩を得、可視~近赤外スペクトルを測定した。結果を図2に示す。

【0044】

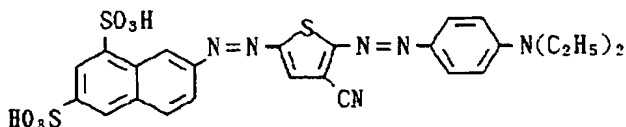
【実施例3】2-アミノナフタレン-6,8-ジスルホン酸34.1部を炭酸ソーダ水溶液200部中に溶解し、これに35%塩酸40部を加えた。これを3~7℃に冷却し、次いで36%亜硝酸ソーダ23部を徐々に加えた後、3.5時間攪拌してジアゾニウム塩を調製した。一方、2-アミノ-3-シアノチオフェン12.4部をメタノール300部に懸濁させ、0~3℃に冷却した。この溶液に、先に調製したジアゾニウム塩溶液を徐々に加え、一夜攪拌した後析出物を濾取、乾燥し、以下の式に示すモノアゾ化合物を得た。

【0045】

【化11】



青味黒

 $\lambda_{\max} = 606\text{nm}$ 

【0048】得られた染料を水に分散して、0.01NのNaOHを用いPH=7~8に調整し溶解後、水を蒸発させることにより、チオフェンジスアゾ染料のNa塩を得、可視~近赤外スペクトルを測定した。結果を図3に示す。

【0049】

【実施例4】実施例3と同様にして、2-アミノナフタレン-6,8-ジスルホン酸と2-アミノ-3-シアノチオフェンとを用いジアゾ化カップリンしてモノアゾ化合物を得た。

【0050】98%硫酸40部に30℃以下で亜硝酸ソーダ2.69部を加え、60℃に昇温し溶解させた。0~3℃に冷却した後、酢酸/プロピオン酸(重量比10:3)混合溶液及び

【0046】98%硫酸40部に30℃以下で亜硝酸ソーダ2.69部を加え、60℃に昇温し溶解させた。0~3℃に冷却した後、酢酸/プロピオン酸(重量比10:3)混合溶液及び水にて希釈し、これに先のモノアゾ化合物13.15部を3℃を越えないように徐々に加え、同温度で4時間攪拌し、モノアゾ化合物のジアゾニウム塩を調製した。一方、N,N-ジエチルアニリン5.37部をメタノール400部に溶解し0~3℃にした。これに先のモノアゾ化合物のジアゾニウム塩溶液を3℃を越えないように徐々に添加し一夜攪拌した。析出物を濾取、水洗、乾燥して、以下の式に示すチオフェンジスアゾ染料(染料3)10.6部を得た(収率59%)。

【0047】

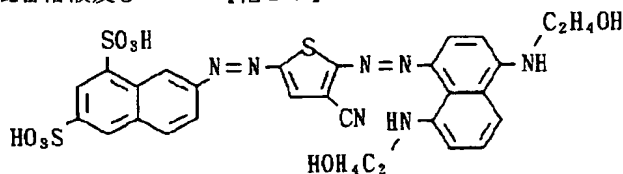
【化12】

水にて希釈し、これに先のモノアゾ化合物13.15部を3℃を越えないように徐々に加え、同温度で4時間攪拌し、モノアゾ化合物のジアゾニウム塩を調製した。一方、N1,N5-ジ(β-ヒドロキシエチル)-1,5-ジアミノナフタレン7.39部をメタノール450部に溶解し0~3℃にした。これに先のモノアゾ化合物のジアゾニウム塩溶液を3℃を越えないように徐々に添加し一夜攪拌した。析出物を濾取、水洗、乾燥して以下の式に示すチオフェンジスアゾ染料(染料4)22.9部を得た(収率91%)。

【0051】

【化13】

焦茶

 $\lambda_{\max} = 522\text{nm}, 722\text{nm}$ 

(7)

11

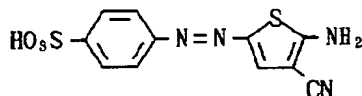
【0052】得られた染料を水に分散して、0.01NのNaOHを用いPH=7～8に調整し溶解後、水を蒸発させることにより、チオフェンジスアゾ染料のNa塩を得、可視～近赤外スペクトルを測定した。結果を図4に示す。

【0053】

【実施例5】スルファニル酸17.3部を炭酸ソーダ水溶液200部に溶解し、これに35%塩酸40部を加えた。これを3～7℃に冷却し、次いで36%亜硝酸ソーダ23部を徐々に加えた後、3.5時間攪拌してジアゾニウム塩を調製した。一方、2-アミノ-3-シアノチオフェン12.4部をメタノール500部に懸濁させ、0～3℃に冷却した。この溶液に、先に調製したジアゾニウム塩溶液を徐々に加え、一夜攪拌した後に析出物を濾取、乾燥し、以下の式に示すモノアゾ化合物を得た。

【0054】

【化14】



赤味黒

 $\lambda_{\max} = 582\text{nm}, 586\text{nm}$

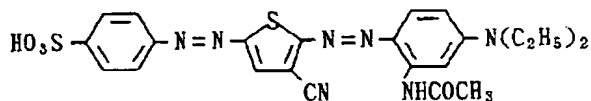
【0057】得られた染料を水に分散して、0.01NのKOHを用いPH=7～8に調整し溶解後、水を蒸発させることにより、チオフェンジスアゾ染料のK塩を得、可視～近赤外スペクトルを測定した。結果を図5に示す。

【0058】

【実施例6】実施例5と同様にして、スルファニル酸と2-アミノ-3-シアノチオフェンとを用いジアゾカップリングしてモノアゾ化合物を得た。

【0059】次いで、酢酸/プロピオン酸(重量比10:3)混合溶液50部にモノアゾ化合物15.4部を懸濁させ、0～3℃に冷却した。これに41%ニトロシル硫酸18.1部を3*

褐色

 $\lambda_{\max} = 542\text{nm}$ 

【0061】得られた染料を水に分散して、0.01NのLiOHを用いPH=7～8に調整し溶解後、水を蒸発させることにより、チオフェンジスアゾ染料のLi塩を得、可視～近赤外スペクトルを測定した。結果を図6に示す。

【0062】

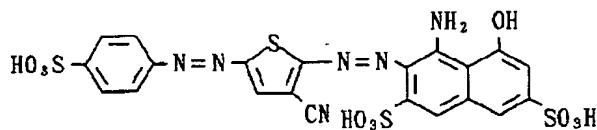
【実施例7～17】実施例1～6と同様にして、種々のチオフェンジスアゾ染料(染料7～17)を合成した。

12

【0055】酢酸/プロピオン酸(重量比10:3)混合溶液100部に42%ニトロシル硫酸18.1部を加え、0～3℃に冷却した後、先のモノアゾ化合物9.25部を3℃を越えないように徐々に加え、同温度で3時間攪拌し、モノアゾ化合物のジアゾニウム塩を調製した。一方、H酸10.23部を炭酸水溶液150部に溶解し、これを先に調製したモノアゾ化合物のジアゾニウム塩溶液に3℃を越えないように添加して一夜攪拌した。析出物を濾取し、濾液の電気伝導度が100 μ /S以下になるまで充分に水洗、乾燥して以下の式に示すチオフェンジスアゾ染料(染料5)8.1部を得た(収率42%)。

【0056】

【化15】



*℃を越えないように徐々に加え、同温度で3時間攪拌してモノアゾ化合物のジアゾニウム塩を調製した。一方、N³,N³-ジエチル-3-アミノアセトアニリド10.3部をメタノール200部に溶解し、先に調製したモノアゾ化合物のジアゾニウム塩溶液を3℃を越えないように徐々に添加し、0～5℃で一夜攪拌した。析出物を濾取、水洗、乾燥して以下の式に示すチオフェンジスアゾ染料例(染料6)15.3部を得た(収率61%)。

【0060】

【化16】

【0063】得られた染料の遊離酸の形の構造、主吸収波長(λ_{\max} (nm)/水溶媒)、及び染料濃度3%記録液を用いてインクジェット印刷した画像色を以下の表Iに示す。

【0064】

【表1】

(8)

13

14

表 I

実施例 No.	構 造 式	λ max	インジゴ 印刷 画像色	染料No.
7		402nm	黒味灰	7
8		615nm	青味黒	8
9		572nm	黒味紫	9
10		460nm	茶	10
11		608nm	緑	11

【0065】

【表2】

(9)

15

16

表 I の続き

実施例 No.	構 造 式	λ_{\max}	インクジェット 印刷 画像色	染料No.
12		580nm	青味黒	12
13		550nm	赤味黒	13
14		612nm	青味黒	14
15		442nm	褐色	15

【0066】

* * 【表3】

表 I の続き

実施例 No.	構 造 式	λ_{\max}	インクジェット 印刷 画像色	染料No.
16		560nm	焦茶	16
17		553nm	茶	17

【0067】実施例18～28では、実施例1～17で得られたチオフェンジスアゾ染料を用いて調製した水性インク組成物について説明する。

※【0068】
【実施例18】

※

イオン交換水
プロピレングリコール

75 部
15 部

(10)

17

実施例1の染料(染料1(Na塩))
界面活性剤(ユニダインDS-401)
防腐防黴剤

【0069】上記配合による水性ボールペン用黒色インクを作成し、筆記性能を調べたところ、長期間スムーズに筆記できた。また、インクの経時安定性、及び筆跡の*

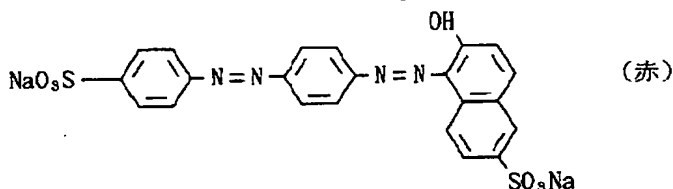
イオン交換水
エチレングリコール
ジエチレングリコール
実施例2の染料(染料2(エタノールアミン塩))
防腐防黴剤

【0071】上記配合によるサインペン用黒色インクを作成し、筆記性能を調べたところ、長期間スムーズに筆記できた。また、インクの経時安定性、及び筆跡の耐光性および耐水性は、表IIに示す通り良好であった。

【0072】

【実施例20~28】5%グリセリン水溶液(耐光性試験用)または5%1-メチル-2-ピロリドン水溶液(耐水性試験用)に本発明の染料を加え、10分間超音波処理し溶解した後、1 μ mメンブランフィルターにて濾過して、染料濃度3%のインクジェット記録用水性インク組成物を調製した。

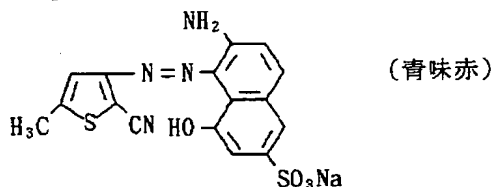
※



【0077】染料b

【0078】

【化18】



【0079】染料aおよびbを用いること以外は実施例20~28と同様にして、水性インク組成物を調製し、評価した。結果を表IIに示す。

【0080】

【評価方法】実施例18~28および比較例1で得られた水性インク組成物の評価は次の方法で行った。

【0081】経時安定性

インク組成物30mlをガラス瓶に採り、低温/高温器(商品名:Incubator、三洋電機社製)を用いて、2ヶ月間試験した(温度を-5~50℃の範囲で60分間隔で変化させた)。その後、染料等の析出の有無及び変質を観察した。

優良(◎):染料等の析出及び変質が認められなかった。

18

10 部
1 部
0.1部

*耐光性および耐水性は、表IIに示す通り良好であった。

【0070】

【実施例19】

75 部
10 部
5 部
10 部
0.2部

※【0073】市販のインクジェット方式によるプリンターを用いて、記録性能を調べたところ、オフィスを目詰りさせることなく印字できた。また、インクの経時安定性並びに記録文字・画像の耐光性および耐水性は表IIに示す通り良好であった。

【0074】

【比較例1】常法により以下の式に示す染料aおよびbを合成した。

【0075】染料a

【0076】

【化17】

良 (○):染料等の析出及び変質が僅か認められた。

不良(×):染料等の析出及び変質が認められた。

【0082】耐光性試験

インクをペンまたはインクジェットプリンターにセットし、JIS P3201(筆記用紙)に筆記または印字して、室内光に3ヶ月間さらした後、濃度の低下を目視観察した。優良(◎):筆記・記録画像の変褪色が殆ど見られなかった。

良 (○):筆記・記録画像の変褪色が僅か見られた。

不良(×):筆記・記録画像の変褪色が見られた。

【0083】耐水性試験

インクをペンまたはインクジェットプリンターにセットし、JIS P3201(筆記用紙)に筆記または印字して、この印字物にスポイトで水滴を一滴付与し、30秒放置後、濾紙にて水滴をふきとり筆跡を目視観察した。

優良(◎):筆記・記録画像の濃度低下、滲みが殆ど見られなかった。

良 (○):筆記・記録画像の濃度低下、滲みが僅か見られた。

不良(×):筆記・記録画像の濃度低下、滲みが見られた。

【0084】

50

(11)

19

20

【表4】

表II

実施例No.	染料No. (M塩)	インクの		筆跡画像の	
		経時安定性	耐光性	耐水性	
18	1 (Na)	◎	○	◎	
19	2 (エタノールアミン)	◎	◎	◎	
20	2 (Na)	◎	◎	◎	
21	3 (Na)	◎	◎	○	
22	4 (Na)	◎	◎	○	
23	5 (K)	◎	◎	○	
24	6 (Li)	◎	◎	◎	
25	9 (ジエタノールアミン)	◎	◎	◎	
26	10 (K)	◎	◎	○	
27	11 (Na)	◎	○	○	
28	14 (ジエチルアミン)	◎	◎	◎	
比較例 1	a	◎	×	×	
比較例 1	b	○	○	○	

【0085】

【発明の効果】本発明のチオフェンジスアゾ染料は水性媒体に対する溶解性が良好であり、3-(シアノ)チオフェンジスアゾ基を有するので、アゾベンゼン系染料に比し深色且つ耐光性に優れる。したがって、筆記具用およびインクジェット方式による記録用水性インク組成物に好適な褐色〜黒系インクを提供でき、その筆跡も堅牢である。また、セルロース繊維や皮革の染色に用いた場合も

染色性が良好で、堅牢染色が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 染料1の可視スペクトルである。

【図2】 染料2の可視スペクトルである。

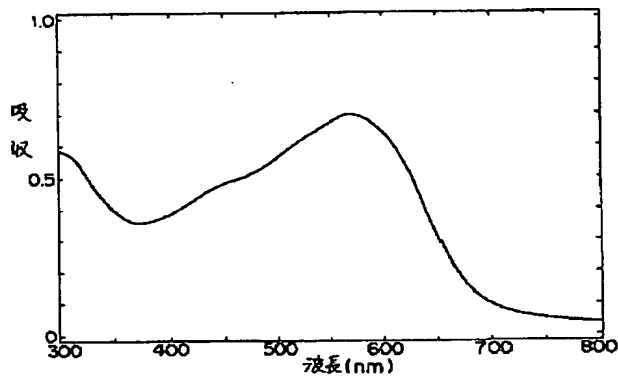
【図3】 染料3の可視スペクトルである。

【図4】 染料4の可視スペクトルである。

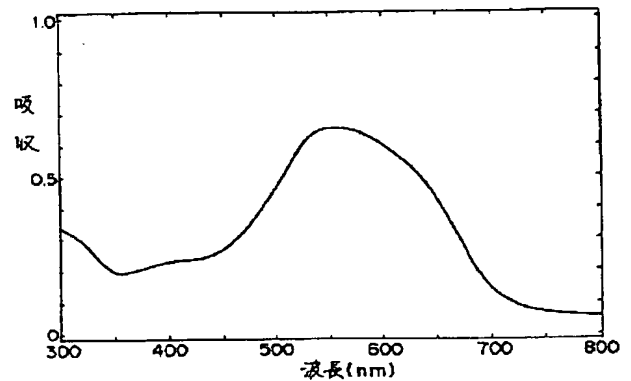
【図5】 染料5の可視スペクトルである。

【図6】 染料6の可視スペクトルである。

【図1】

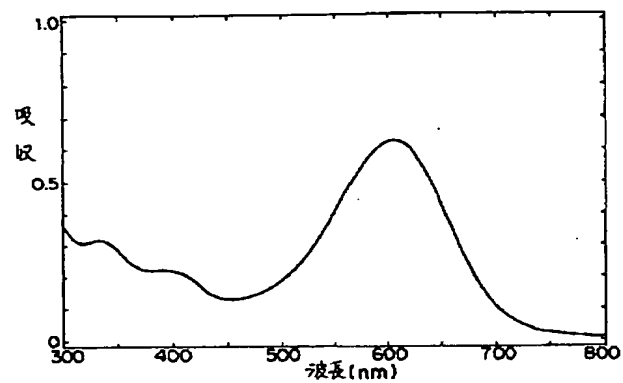


【図2】

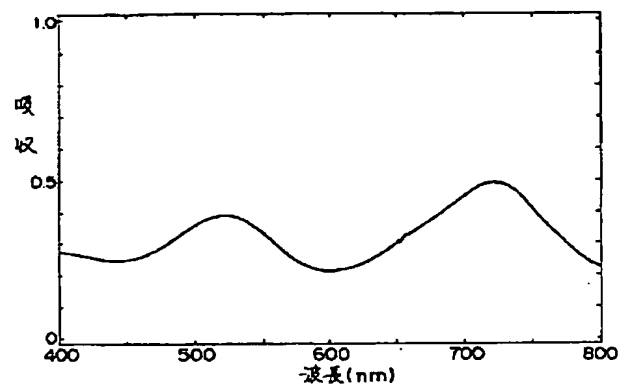


(12)

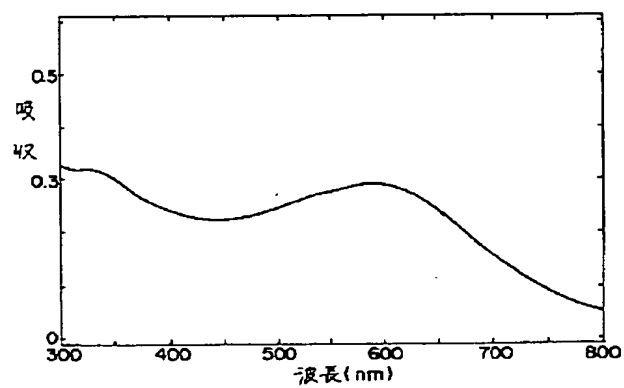
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

